

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-018227

(43)Date of publication of application : 22.01.2002

(51)Int.Cl.

B01D 53/26

B65D 81/26

(21)Application number : 2001-108729

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 06.04.2001

(72)Inventor : BOROSON MICHAEL LOUIS  
SERBICKI JEFFREY P  
BESSEY PETER G

(30)Priority

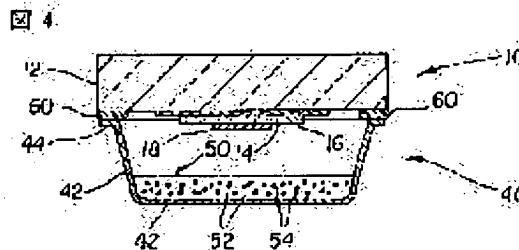
Priority number : 2000 543973 Priority date : 07.04.2000 Priority country : US

## (54) METHOD FOR DRYING TEMPERATURE-SENSITIVE ELECTRONIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for drying the environment surrounding a highly moisture-sensitive electronic device sealed in a closed container.

SOLUTION: A drying agent 50 containing solid particles with a particle diameter of 0.1–200  $\mu\text{m}$  is selected and the drying agent is selected in such a way that the device has an equilibrium minimum humidity being lower than the humidity where the device is sensitive in the sealed closed container. To blend the drying agent, a binder which keeps or increases the rate of moisture absorption of the drying agent is selected. The binder is a liquid phase or dissolved into a liquid. At least, a castable blend containing the drying agent particles and the binder is formed and this blend has a preferable weight ratio of 10–90% of the drying agent in the blend. A measured amount of the blend is cast on a part of the inner surface of the closed container 40 and a drying agent layer is formed thereon. The closed container has a sealing flange 44. The drying agent layer is solidified to a solid. Then, the electronic device is sealed by the closed container along the sealing flange.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-18227

(P2002-18227A)

(43) 公開日 平成14年1月22日 (2002.1.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 0 1 D 53/26

B 6 5 D 81/26

識別記号

1 0 1

F I

B 0 1 D 53/26

B 6 5 D 81/26

テマコード\* (参考)

1 0 1 A 3 E 0 6 7

L 4 D 0 5 2

Q

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-108729(P2001-108729)

(22) 出願日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 5 4 3 9 7 3

(32) 優先日 平成12年4月7日 (2000.4.7)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー

アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ

チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 マイケル ルイス ボロソン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14610,

ロチェスター, グロスベナー ロード

281

(72) 発明者 ジェフリー ピーター サービッキ

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14470,

ホーリー, ケンドール ロード 2559

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外5名)

最終頁に続く

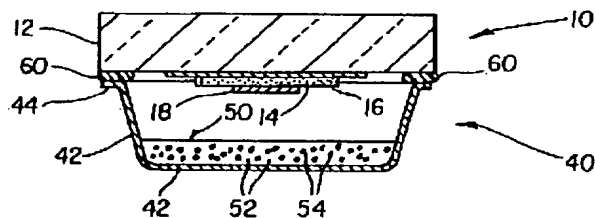
(54) 【発明の名称】 感湿性電子装置の乾燥方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高感湿性電子装置の周囲の乾燥方法を提供する。

【解決手段】 閉鎖容器内に封止された感湿性電子装置を囲む環境を乾燥する方法。0.1~200 $\mu$ mの粒径の固体粒子を含む乾燥剤50を選択し、乾燥剤は、封止された閉鎖容器内で装置が感受性である湿度より低い平衡最小湿度を与えるように選択する。乾燥剤をブレンドするために、乾燥剤の吸湿率を維持するかまたは増加させるバインダー52を選択する。バインダーは液相であるかまたは液体中に溶解されている。少なくとも乾燥剤粒子およびバインダーを含むキャスト可能なブレンドを形成し、このブレンドは、10%~90%のブレンド中の乾燥剤粒子の好ましい重量割合を有する。測定量のブレンドを閉鎖容器40の内表面の一部にキャストして、その上に乾燥剤層を形成する。閉鎖容器は封止フランジ44を有する。乾燥剤層を固体へと固化する。そして、封止フランジに沿って閉鎖容器で電子装置を封止する。

図 4



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 閉鎖容器内に封止された感湿性電子装置を取り囲む環境を乾燥する方法であって、

(a) 0.1~200 $\mu$ mの粒径範囲を有する固体粒子を含む乾燥剤を選択し、この際乾燥剤が、封止された閉鎖容器内で装置が感受性を有する湿度レベルより低い平衡最小湿度レベルを与えるように選択される工程；

(b) 乾燥剤の吸湿率を維持するかまたは増加させる選択された乾燥剤をブレンドするためのバインダーを選択する工程であって、バインダーが液相であるかまたは液体中に溶解されている工程；

(c) 少なくとも前記乾燥剤粒子および前記バインダーを含むキャスト可能なブレンドを形成する工程であって、このブレンドが、10%~90%の範囲のブレンド中の乾燥剤粒子の好ましい質量割合を有する工程；

(d) 測定した量のブレンドを閉鎖容器の内表面の一部にキャストして、その上に乾燥剤層を形成する工程であって、当該閉鎖容器が封止フランジを有している工程；

(e) 前記乾燥剤層を固体へと固化する工程；ならびに

(f) 前記封止フランジに沿って前記閉鎖容器で前記電子装置を封止する工程を含んでなる方法。

【請求項2】 閉鎖容器内に封止された感湿性電子装置を取り囲む環境を乾燥する方法であって、

(a) 0.1~200 $\mu$ mの粒径範囲を有する固体粒子を含む乾燥剤を選択し、この際乾燥剤が、封止された閉鎖容器内で装置が感受性を有する湿度レベルより低い平衡最小湿度レベルを与えるように選択される工程；

(b) 乾燥剤の吸湿率を維持するかまたは増加させる選択された乾燥剤をブレンドするための放射線硬化性バインダーを選択する工程であって、放射線硬化性バインダーが液相であるかまたは液体中に溶解されている工程；

(c) 少なくとも前記乾燥剤粒子および前記放射線硬化性バインダーを含むキャスト可能なブレンドを形成する工程であって、このブレンドが、10%~90%の範囲のブレンド中の乾燥剤粒子の好ましい質量割合を有する工程；

(d) 測定した量のブレンドを閉鎖容器の内表面の一部にキャストして、その上に乾燥剤層を形成する工程であって、閉鎖容器が封止フランジを有している工程；

(e) 前記乾燥剤層を、前記放射線硬化性バインダーを硬化するように選択された硬化放射線にさらすことによって、固体へと硬化する工程；ならびに

(f) 前記封止フランジに沿って前記閉鎖容器で電子装置を封止する工程を含んでなる方法。

【請求項3】 閉鎖容器内に封止された感湿性電子装置を取り囲む環境を乾燥する方法であって、

(a) 粒径範囲を有する固体粒子を含む乾燥剤を選択し、この際乾燥剤が、封止された閉鎖容器内で装置が感受性を有する湿度レベルより低い平衡最小湿度レベルを与えるように選択される工程；

(b) 乾燥剤の吸湿率を維持するかまたは増加させる選択

された乾燥剤をブレンドするためのバインダーを選択する工程であって、バインダーが液相であるかまたは液体中に溶解されている工程；

(c) 少なくとも前記乾燥剤粒子および前記バインダーを含むキャスト可能なブレンドを形成する工程であって、このブレンドが、前記有機バインダーに対する前記乾燥剤粒子の質量比を有する工程；

(d) 前記ブレンドを支持体の1つの表面上にキャストして、その上に乾燥剤層を形成する工程であって、前記支持体の反対側の表面が、接着的に結合可能な表面である工程；

(e) 前記乾燥剤層を固体へと固化すること；

(f) 一定の大きさの支持体片を切断し、結合可能な表面を、閉鎖容器の内表面上の一部に接着的に結合させる工程であって、前記閉鎖容器が封止フランジを有している工程；ならびに

(g) 前記封止フランジに沿って前記閉鎖容器で前記電子装置を封止する工程を含んでなる方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、包装された電子装置内部の水分の制御に関し、特に、早期の装置故障または装置性能の早期劣化を防ぐための、包装された高感湿性電子装置の改善された乾燥に関する。

## 【0002】

【従来の技術】種々の超小型電子装置は、装置の特定の動作および/または貯蔵寿命内で、装置性能の早期劣化を防ぐために、湿度レベルは約2500から5000ppm未満までの範囲であることを必要とする。包装された装置内で、環境をこの範囲の湿度に調節することは、典型的には、装置を封じ込めるか、または装置と乾燥剤とを包みの内部に封止することによって達成される。乾燥剤、例えばモレキュラーシーブ材料、シリカゲル材料および、普通ドライエライト物質(Drierite material)と称される材料を使用して、湿度を上記範囲内に維持する。

【0003】特定の超小型電子装置、例えば有機発光装置(organic light-emitting device) (OLED) またはパネル、ポリマー発光装置、電荷結合装置(charge-coupled device) (CCD) センサおよびマイクロ-エレクトロ-メカニカルセンサ(micro-electro-mechanical sensor) (MEMS) は、約1000ppmより下の湿度レベルに調節する必要がある。そのような低湿度は、シリカゲル材料からなる乾燥剤およびドライエライト物質からなる乾燥剤では達成できない。モレキュラーシーブ材料は、比較的高温で乾燥するなら、閉鎖容器内で、1000ppmより下の湿度レベルを達成することができる。しかしながら、モレキュラーシーブ材料は、1000ppm以下の湿度レベルでは比較的低い水分吸収力を有し、モレキュラーシーブ材料の最小達成可能湿度は、閉鎖容器内の温度の関数であ

り、例えば室温で吸収された水分は、より高い温度（例えば100℃の温度）への温度循環中に閉鎖容器またはパッケージ中へ放出され得る。そのような包装された装置内で使用される乾燥剤としては、金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、金属ハロゲン化物または過塩素酸塩、すなわち、望ましくは比較的低い値の平衡最小湿度および高い水分吸収力を有する材料を包含する。しかしながら、そのような材料はしばしば、上記したモレキュラーシーブ、シリカゲルまたはドライエライト物質に比べて比較的ゆっくりと、水分を化学的に吸収する。そのような水蒸気との比較的遅い反応は、例えば装置の内部に吸収された水分、封止された装置内に存在する水分および外部環境から装置とカバーとの間のシールを通して浸透する水分のために、装置カバー内部に乾燥剤を封止した後に、測定可能な程度の装置性能の劣化をもたらす。

【0004】乾燥剤のあるものは、特に、顕微鏡的な細孔内の物理的吸収によって水分を運び去るモレキュラーシーブ材料は、装置閉鎖容器内で使用前に、実質的に昇温して脱水する工程を必要とし、よって、プロセス工程の数を増やし、かつさらなる装置、例えば実質的脱水を達成するための調節可能な炉を要する。乾燥剤の選択および、閉鎖容器内または閉鎖容器のそばで、装置を封止する前に装置閉鎖容器の内部に選択された乾燥剤を施用する方法は、水分から保護されるべき装置のタイプにより支配される。例えば、高感湿性の有機発光装置またはポリマー発光装置は、特定の乾燥剤および施用方法の選択を必要とする。というのは、有機材料または有機層は、そのような装置の不可欠な成分であるからである。有機材料または層の存在は、例えば、有機物に基づく装置への流体中に分散された乾燥剤の施用において、ある種の溶媒または流体の使用を排除する。さらに、必要なら、封止された装置閉鎖容器内に含まれる乾燥剤の熱処理は、装置の有機成分または層の熱的性質により課された制約に合わせる必要がある。いずれにせよ、封止された装置閉鎖容器内に配置された乾燥剤の熱処理中の溶媒蒸気の放出は、溶媒蒸気が有機物に基づく電子装置の有機成分に悪影響を及ぼし得るなら、避けなければならないか、または最小にされなければならない。有機物に基づく電子装置に関する上記した考察は、乾燥されるべき電子装置が厳密に無機または金属の装置、例えば有機着色フィルターオーバーレイのない、MEMS装置またはCCDセンサであるなら、重要なものではあり得ない。

【0005】多くの刊行物が、封入された、または封じ込まれた電子装置内の湿度を制御するための方法および/または材料を記載する。例えば、Kawamiらの欧州特許出願公開公報EP 0 776 147 A1は、化学的に水分を吸収するための固体化合物からなる乾燥物質を含む気密容器中に封入された有機EL素子を開示する。乾燥物質は、有機EL素子からは間隔を置かれ、乾燥物質は、真空蒸着、

スパッタリングまたはスピナーコーティング(spinner-coating)により所定形状に固められる。

【0006】Shoresの米国特許第5,304,419号は、電子装置を封入する閉鎖容器のための水分および粒子ゲッター(getter)を開示する。閉鎖容器の内表面の一部は、固体乾燥剤を含む感圧接着剤でコーティングされている。Shoresの米国特許第5,401,536号は、電子装置のための水分を含まない閉鎖容器を提供する方法を記載し、この閉鎖容器は、乾燥剤特性を有するコーティングまたは接着剤を含む。コーティングまたは接着剤は、ポリマー中に分散された、プロトン化されたアルミナシリケート粉末を含む。

【0007】Shoresの米国特許第5,591,379号は、密閉式電子装置のための水分捕集組成物を開示する。この組成物は、装置包装の内部表面に、コーティングまたは接着剤として施用され、この組成物は、乾燥剤（好ましくは、モレキュラーシーブ材料である）をその中に分散させた水蒸気透過性バインダーを含む。Shoresにより開示された乾燥剤の多くは、1000ppmより低い湿度レベルで、高感湿性の装置については有効に機能しない。

【0008】同様に、選択された純乾燥剤の吸湿率に比べて、低い吸湿率を有するバインダー、例えばShoresにより開示されたポリエチレンは、高感湿性の装置の提示された動作寿命中に1000ppmより下の湿度レベルを達成し、かつ維持するために有効に機能しない。Deffeyesの米国特許第4,036,360号は、適度の水分保護だけを必要とする用途、例えばフィルムまたはカメラのための包装箱の包装挿入物または内壁として有用な乾燥用材料を記載する。この材料は、乾燥剤および高水蒸気透過率を有する樹脂を含む。

【0009】Deffeyesにより開示された乾燥剤は、アルミナ、ボーキサイト、硫酸カルシウム、クレイ、シリカゲルおよびゼオライトである。これらの乾燥剤うちのいずれも、1000ppmより低い湿度レベルで、高感湿性の装置については有効に機能しない。さらに、測定した樹脂の厚さに対する対照がないので、樹脂についての水蒸気透過率必要条件は適切に定義されていない。25.4μm（1ミル）の厚さで645cm<sup>2</sup>（100平方インチ）当たり24時間当たり40g透過する物質は、2540μm（100ミル）の厚さで645cm<sup>2</sup>（100平方インチ）当たり24時間当たり40g透過する物質とは非常に異なる。したがって、Deffeyesにより開示された水蒸気透過率が、高感湿性の装置のために十分であるかどうかを決めることはできない。

【0010】Taylorの米国特許第4,013,566号は、冷却流体系における乾燥物質として有用な固体乾燥体を記載する。この固体乾燥体は、水分透過性脂肪族エポキシポリマーマトリックスに結合された、細分された乾燥剤物質粒子を含む。Taylorにより開示された乾燥剤は、モレキュラーシーブ、活性化アルミナおよびシリカゲルである。これらの乾燥剤うちのいずれも、1000ppmより低い

湿度レベルで、高感湿性の装置については有効に機能しない。さらに、この樹脂についての水蒸気透過率必要条件は適切に定義されておらず、固体乾燥体が、乾燥剤物質単独に匹敵する吸収の吸着率を有することだけが述べられている。したがって、Taylorにより開示された樹脂が、高感湿性の装置のために十分であるかどうかを決めることはできない。

【0011】Booeの米国特許第4,081,397号は、電気および電子装置の電気および電子特性を安定させるために使用される組成物を記載する。この組成物は、エラストマーマトリックス中にアルカリ土類酸化物を含む。Booeにより開示された乾燥剤は、酸化バリウム、酸化ストロンチウムおよび酸化カルシウムである。これらの乾燥剤は、1000ppmより低い湿度レベルで、高感湿性の装置について有効に機能するであろう。しかしながら、Booeは、エラストマーマトリックスがアルカリ土類粒子の流体吸収速度を遅らせる特性を有することを主張する。例において、組成物の水吸収速度は、アルカリ土類粒子単独より5~10倍遅い。吸収速度のこの減少は、反応性の非常に高いアルカリ土類酸化物の取扱いを改善する望ましい特徴として開示されている。しかしながら、高感湿性の装置においては、水分吸収速度のいかなる減少も装置劣化の見込みを増加させ、水分の吸収速度を増加させる樹脂の同定が非常に望ましい。したがって、高感湿性の装置のためには、有効な乾燥剤物質と組合せて使用されるバインダーの最小可能な水蒸気透過速度を決定することが重要である。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、閉鎖容器内に封止された高感湿性の電子装置を取り囲む環境を乾燥する方法を提供することである。本発明のさらなる目的は、閉鎖容器内に封止された少なくとも1つの有機成分層を有する高感湿性の電子装置を取り囲む環境を乾燥する方法を提供することである。

【0013】本発明の別の目的は、閉鎖容器内に封止されるべき高感湿性の電子装置を取り囲む環境を乾燥する方法であって、閉鎖容器の内表面上に乾燥剤層が形成され、乾燥剤層が、水分透過性バインダー中の固体乾燥剤粒子を含む、乾燥方法を提供することである。本発明のなお別の目的は、高感湿性の電子装置を取り囲む環境を乾燥する方法であって、装置閉鎖容器の内表面上に形成された乾燥剤層が、低い平衡最小湿度を有する固体乾燥剤および、当該固体乾燥剤が分散されているバインダーを含み、バインダーが、そのようなバインダーなしで使用されるときに固体乾燥剤の吸湿率に対して固体乾燥剤の吸湿率を維持するかまたは増加させる方法を提供する。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】1つの態様においては、これらの目的および他の目的は：

(a) 0.1~200 $\mu$ mの粒径範囲を有する固体粒子を含む乾燥剤を選択し、この際、乾燥剤が、封止された閉鎖容器内で装置が感受性を有する湿度レベルより低い平衡最小湿度レベルを与えるように選択される工程；

(b) 乾燥剤の吸湿率を維持するかまたは増加させる選択された乾燥剤をブレンドするためのバインダーを選択する工程であって、バインダーが液相であるか、または液体中に溶解されている工程；

(c) 少なくとも前記乾燥剤粒子および前記バインダーを含むキャスト可能なブレンドを形成する工程であって、このブレンドが、10%~90%の範囲のブレンド中の乾燥剤粒子の好ましい質量割合を有する工程；

(d) 測定した量のブレンドを閉鎖容器の内表面の一部にキャストして、その上に乾燥剤層を形成する工程であって、当該閉鎖容器が封止フランジを有している工程；

(e) 前記乾燥剤層を固体へと固化する工程；ならびに

(f) 前記封止フランジに沿って前記閉鎖容器で前記電子装置を封止する工程を含んでなる、閉鎖容器内に封止された感湿性の電子装置を取り囲む環境を乾燥する方法によって達成される。

【0015】閉鎖容器内に封止された高感湿性の電子装置を取り囲む環境を乾燥する本発明の方法は、従来技術の方法に対して以下の利点を提供する：固体乾燥剤が分散されているバインダーによる、閉鎖容器内で低い平衡最小湿度を提供することができる固体乾燥剤の吸湿率を維持するかまたは相乗的に増加する吸湿率；装置閉鎖容器の内表面上の乾燥剤層の簡単でかつ信頼性のある配置；装置閉鎖容器内へのバインダーによる固体乾燥剤粒子の含有；熱硬化性バインダーが、層の熱硬化により未硬化の乾燥剤層中に捕捉された水分の除去を提供する；輻射線硬化性バインダーが、輻射線にさらされることにより乾燥剤層の速い硬化を提供する；別々に接着して結合可能な支持体上に乾燥剤層を形成することにより、高速の、乾燥剤層供給物のロールからロールへの(roll-to-roll)製造が提供される；かつ、150°Cまでの昇温の温度循環に対してその乾燥効力の比較的低い感度を有する乾燥剤層を提供すること。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】図1および図2については、乾燥剤層の効力を試験するのに有用であることがわかっている有機発光装置(OLED)試験構造10の概略見取図および断面図が示されている。というのは、OLED装置は一般に、そのような装置が湿度の周囲条件下で稼働されるときにカソード18の劣化により証明されるように、高感湿性であるからである。OLED試験構造10の構成の詳細は、表題「実験手順」、I項に記載する。他の試験構造および試験方法、例えばいわゆるMEMS装置の「故障までの時間(time-to-failure)」試験を使用することができる。

【0017】OLED試験構造10は、光透過性基板12を有し、その上に、光透過性アノード14が配置されている。

アノード14の上および基板12の一部の上に、有機発光層16が形成されており、これは、少なくとも2つの層、すなわちアノード14と接触した有機正孔輸送層および、有機正孔輸送層と接触した有機電子輸送層を含む。カソード18は、アノード14の方向と直交する方向に形成され、物理的幅寸法である幅寸法 $w$ を有し、ならびに初期電氣的幅寸法、すなわち、試験構造10の製作および短い持続動作後の物理的幅寸法と実質的に一致する電氣的幅寸法を示す。保護されていないOLED試験構造10の動作は、図2に概略的に示されており、駆動電圧源20（ここでは電池として示される）は、接点23でリード22を介してカソード18に接続されたその負の端子を有する。駆動電圧源20の正の端子は、接点25でリード24を介してアノード14に接続されている。駆動電圧源20は、カソード18から有機発光層へと電子を注入することによって、かつアノード14から正孔を注入することによって、電流がOLED試験構造10を通して流れるようにする。電子および正孔は、電子輸送層（示さず）および正孔輸送層（示さず）を横切って運ばれ、これらの電荷担体は、電子輸送層と正孔輸送層との間の界面で再び結合され、それによって、試験構造の初期動作中に、アノード14とカソード18との間の交差領域と一致するOLED試験構造の領域から発せられる光30を生成する。

【0018】図3Aについては、OLED試験構造10は、逆の位置で示されており、アノード14、有機発光層16およびカソード18の全部の厚さ $d$ が示される。厚さ $d$ は、200~2000nmの範囲となることができる。図3Bについては、少なくともOLED試験構造10の発光部分を封止的に封入する大きさにされた閉鎖容器40の断面図が示されている。閉鎖容器40は、高さ寸法 $h$ を有する、金属構造、ガラス構造、セラミック構造またはプラスチック構造となることができる。閉鎖容器はまた、組合せ材料、例えば金属被覆されたプラスチック構造を含むことができる。閉鎖容器40は、一般に傾斜した側面および底面（詳細に明らかに示されていない）を含む外部表面42を有する。閉鎖容器40は封止フランジ44を有し、これは、試験構造を有効に封入するために試験構造10の基板12に対して閉鎖容器40を封止するのに使用される。

【0019】一般に50で示される乾燥剤層は厚さ $t$ を有し、閉鎖容器40内に配置されて示され、一般に表面42の底部分に沿って広がる。乾燥剤層50は、後にさらに詳細に記載されるように、バインダー52および、バインダー52内に分散されているかまたは含まれている固体乾燥剤粒子54を含んでなる。図4については、乾燥剤層50を含む閉鎖容器40は、シール60を介してOLED試験構造10と封止の関係で示されており、シール60は、閉鎖容器の封止フランジ44と基板12の外辺部分との間に形成されており、OLED試験構造が封入され、かつOLED試験構造10に存在するかまたはOLED試験構造を取り囲む環境（すなわち、OLED試験構造と乾燥剤層50の上部表面との間の環

境）に存在する湿度を乾燥剤層50によって制御することができる。

【0020】乾燥剤層50の製造は以下のとおりである：乾燥剤層を含む閉鎖容器40により封止的に封入されるときにOLED試験構造が感受性を有する湿度レベルより低い平衡最小湿度レベルを与えるように、固体乾燥剤粒子を含んでなる乾燥剤が選択される；乾燥剤粒子は、約0.1~約200 $\mu\text{m}$ の好ましい粒径範囲を有する；乾燥剤の吸湿率を維持するかまたは増加させるバインダーが、選択された乾燥剤をその中にブレンドするために、選択される；バインダーは、液相の、モノマー、オリゴマーまたはポリマーとなることができ、あるいはバインダーは、ブレンド中乾燥剤粒子の好ましい質量割合が10%~90%の範囲の、乾燥剤粒子とバインダーとのキャスト可能なブレンドを形成することができるよう、液体（単一または複数の溶媒）に溶解される；測定量の上記ブレンドは次に、例えば、自動化された分配ノズルから測定された量のブレンドを分配することによって、分配された液体ブレンドが閉鎖容器の下部表面に沿って広がって乾燥剤層を形成するまで、閉鎖容器40の下部内表面の一部にキャストされる；この層は次に、例えば、残留溶媒を除去するように制御された条件下で層を加熱することによって、硬化層が所望の乾燥剤層厚 $t$ を有するまで、固体へと硬化される。

【0021】あるいは、輻射線硬化性または輻射線重合性である吸湿率増加バインダーが選ばれるなら、この層の硬化工程は、乾燥剤層を硬化輻射線にさらしながら層を加熱することを含んでもよい。輻射線硬化工程が終了して、乾燥剤層が固体へと硬化されたら、硬化した乾燥剤層50を含む閉鎖容器40は、図4に関して先に記載したように、試験構造10に対して封止される。

【0022】現行の好ましい固体乾燥剤は、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、金属塩化物および過塩素酸塩からなる群より選択される。現行の好ましい水分透過性バインダーは、酢酸セルロース、エポキシ、フェノキシ、シロキサン、メタクリレート、スルホン、フタレートおよびアミドからなる群より選択される。

【0023】図5Aについては、反対表面に接着的に結合可能な表面74を有する支持体72の1つの表面上に形成された乾燥剤層50からなる乾燥剤層集成体70が示されている。接着的に結合可能な表面74は実際には、剥離可能な保護層（示さず）で覆われている。乾燥剤層集成体70は、いわゆるインライン(in-line)コーティングおよび硬化設備にて製造し、硬化して、自動化されたコーティングプロセスによって達成可能な均一な層厚を有する乾燥剤層50の大規模供給を提供することができる。

【0024】図5Bについては、適当な寸法に切断され、閉鎖容器の内表面の下部に接着的に結合された1片の図5Aの乾燥剤層集成体70を有する閉鎖容器40が示さ

れている。図6Aは、閉鎖容器の下方内部に沿って形成された乾燥剤層50を有する閉鎖容器40を示し、乾燥剤層は、放射線硬化性バインダー55中に分散された、選択された固体乾燥剤粒子54を含んでなる。バインダー55は、水分透過性であるように選択される。好ましい水分透過性の放射線硬化性バインダーは好ましくは、放射線硬化性の、市販されていて入手可能なフォトレジスト組成物または、放射線硬化性のアクリレート、メタクリレート、環化したポリイソブレン、ポリビニルシナメート、エポキシ、シリコンおよび接着剤である。

【0025】図6Bにおいては、硬化放射線90が、図6Aにおける放射線硬化性バインダー55（図6Bでは、放射線硬化されたバインダー55cとして示されている）の硬化または重合を提供するために、乾燥剤層50に入射する方向で示されている。放射線硬化性バインダー55を有する乾燥剤層50を、図5Aに関して記載されたような乾燥剤層集成体70の一部として形成することができることが認識される。

【0026】有機放射線硬化性バインダーを選択することを除いて、かつ硬化放射線にさらすことによってバインダーを硬化することを除いては、キャストブルブレンドの製造およびブレンドをキャストして乾燥剤層を形成することは、シール60（図4を参照）により閉鎖容器40でOLED試験構造10を封止する工程を含む図3Bおよび図4の記載に関して記載された製造工程と実質的に同一のプロセス工程である。

【0027】少なくともバインダー中に分散された固体粒子を含んでなるキャストブルブレンドの製造において実際には通常、ブレンド中に泡または他の不連続性相の導入を避けるように注意する。例えば、ペイントの製造は、比較的粘稠なバインダー、例えばアクリルバインダー中で、高いペイント顔料配合率にてペイント顔料の安定な分散を提供するために、ペイントブレンド中に種々のいわゆる均展剤、界面活性剤、消泡剤および他の追加物を導入することがよく知られている。そのような薬剤および添加物は、バインダー中の乾燥剤粒子を含むキャストブルブレンドの製造において有利に使用できる。

#### 実験手順

##### I. 図1および図2のOLED試験構造の製作

複数の同一のOLED試験構造を、以下の一連のプロセスによって製作した：

(1) インジウム-スズ-酸化物(ITO)からなる光透過性アノードをその1つの表面上に有するガラス基板を、市販の洗剤中で超音波洗浄し、脱イオン水中ですすぎ、トルエン蒸気中で脱脂し、そして強酸化剤と接触することによって清浄にした；

(2) 4,4'-ビス-[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPB)の150nm厚の有機正孔輸送層を、慣用の真空蒸着によって、基板上およびアノード上に形成した；

(3) トリス(8-キノリナト-N1,08)-アルミニウム(Alq)の7

5nm厚の有機電子輸送層を、慣用の真空蒸着によって、NPB正孔輸送層上に形成した；

(4) 200nm厚のアルミニウムカソードを、シャドウマスクを通して、アルミニウムの真空蒸着によってAlq電子輸送層上に形成し、よって、アノードに直交する方向にカソードが形成され、それによって、アノードとカソードとの間の交差点の領域を規定し、かくして、Alq電子輸送層とNPB正孔輸送層との間の界面またはその付近での電子-正孔再結合によって光が最初に発せられる領域を規定した。

##### I I. OLED試験構造への閉鎖容器の製造および封止

(1) 複数の好適な大きさにした閉鎖容器(40；例えば図3B、5B、6A、6B参照)のうちのそれぞれ1つを、乾燥剤層を形成する前に、強酸化剤と接触させる工程を除いた以外は、上記の項Iに記載した基板清浄プロセスと実質的に同一の清浄プロセスによってきれいにした；

(2) 閉鎖容器の下部内部表面に沿って乾燥剤層を形成し、硬化させた；

(3) 封止材料を使用して、閉鎖容器の封止フリンジの上表面に沿って封止材料のビードを形成した；

(4) ビードを有するフリンジを、OLEDの基板の外辺封止領域に配置し、圧力をかけ、ホットメルト接着剤の冷却またはUV放射線硬化性接着剤の2分間のUV暴露によってシールを硬化し、かくしてOLED試験構造を封入した(図4参照)。

##### I I I. 封入したOLED試験構造の試験

(1) 3〜5個の名目上同一のOLED試験構造(それぞれ、全く同一の名目上同じ乾燥剤層を含む閉鎖容器で封止された)を試験して、そのような組の封入した試験構造の性能および性能の変動に関するデータを得た；

(2) カソードの初期の物理的および電気的幅寸法 $w$ は、以下のようにして測定した：

(i) 較正した光学顕微鏡での顕微鏡検査により、物理的幅寸法を測定した；

(ii) カソードとアノードとの間に駆動電圧源から電圧をかけることによって、試験構造操作中の初期有効電気的幅寸法を測定し、アノードとカソードの交差点により規定される領域において電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ が達成されるように調整した。カソードを横切る方向に発生した光の幅寸法は、これも較正された顕微鏡によって測定された初期有効電気的カソード幅寸法の尺度を提供した。

【0028】(3) 物理的および電気的カソード幅寸法の初期値は、約 $+10\mu\text{m}$ の偏差内にあった；

(4) 次に、各組の封入したOLED試験構造を $85^\circ\text{C}$ および $85\%\text{RH}$ の環境試験室にて暗条件下で少なくとも100時間貯蔵した；

(5) 試験構造を、上記(ii)において記載した条件下で稼働させて、環境試験室での貯蔵後のカソードの有効電気的幅寸法を測定した；



(6) OLED試験構造の閉鎖容器内に形成された乾燥剤層の効力によって、カソードの有効電氣的幅寸法は、初期のカソード幅寸法に対して多少減少した。環境試験室での貯蔵後の、初期の電氣的（および物理的）幅寸法と有効電氣的カソード幅寸法との間の差を、各組の試験構造について表にまとめ、閉鎖容器内に乾燥剤層を形成するのに使用した、バインダー中の乾燥剤粒子の特定のブレンドの有効性の尺度として用いた。

【0029】

【実施例】例1

純乾燥剤粉末を試験して、OLED試験構造におけるカソー

ド幅収縮防止の相対的有效性を決定した。乾燥剤層が純粉末であり、感圧接着剤を一方の面にコーティングした不織布膜によってそれを定位置に保持したこと以外は、本願明細書に記載した手順を使用してこの試験構造を製造した。封止材料はホットメルトポリオレフィンであり、これを、閉鎖容器の5mmフランジ上で150℃にて熔融し、次いで冷却しながら基板に対して押しつけた。85℃／85%RHで500時間後の試験結果は次のようであった：

【0030】

【表1】

乾燥剤タイプ	カソード幅収縮 (μm)
五酸化リン	0
酸化カルシウム	0~5
酸化バリウム	0~15
過塩素酸マグネシウム	5~10
硫酸カルシウム	45~50
モレキュラーシーブ	50
乾燥剤なし	80~150

【0031】この結果は、五酸化リン、酸化カルシウム、酸化バリウムおよび過塩素酸マグネシウムが、それらの非常に低い平衡最小湿度性能によって予測されるように、最良に機能する乾燥剤であることを示す。

例2

酸化カルシウム粉末を、酢酸セルロース（150グラム-ミル／100インチ<sup>2</sup>／日の水蒸気透過率）中に分散させ、フィルムにキャストした30質量%酸化カルシウムと比較し

た。この粉末を、例1と同じ方法により、閉鎖容器中に置いた。両面感圧テープを用いて、フィルムを閉鎖容器中に固定した。封止材料は、2mmフランジ上のUV硬化性エポキシであり、これを15 J／cm<sup>2</sup>のUVエネルギーにさらした。85℃／85%RHで835時間後の結果は次のようであった：

【0032】

【表2】

乾燥剤タイプ	カソード幅収縮 (μm)
CaOを有する酢酸セルロース	53
酸化カルシウム	73

【0033】結果は、酢酸セルロース中に分散させ、フィルムにキャストした酸化カルシウムが、酸化カルシウム粉末単独より性能が優れていることを示す。この相乗効果は予想されなかった。酢酸セルロースの高い水蒸気透過率は、酸化カルシウム粉末および酢酸セルロース中の酸化カルシウムの分散物について等価の性能をもたらすと予想された。

例3

酸化カルシウム粉末を、アジピン酸ジエチル中フェノキ

シ樹脂（3.5グラム-ミル／100インチ<sup>2</sup>／日の水蒸気透過率）の30質量%溶液中に分散した37質量%酸化カルシウムと比較した。乾燥剤層を閉鎖容器の内表面上に形成し、160℃で2時間焼いてアジピン酸ジエチルを除去した。粉末を、例1と同じ方法により、閉鎖容器中に置いた。封止材料および方法は、例2と同じであった。85℃／85%RHで166時間後の結果は次のようであった：

【0034】

【表3】

乾燥剤タイプ	カソード幅収縮 (μm)
CaOを有するフェノキシ	70
酸化カルシウム	25

【0035】結果は、樹脂の低い水蒸気透過率が、純粉

末に比べて乾燥剤の有効性を低下させ得ることを示す。

このことは、高感湿性の電子装置に十分な保護を与えるために、水蒸気透過率、乾燥剤および水吸収率必要条件のマッチングの重要性を実証する。

#### 例 4

酸化カルシウム粉末を、UV硬化性アクリレート (UV1) (136グラム-ミル/100インチ<sup>2</sup>/日の水蒸気透過率) 中に分散した70質量%酸化カルシウムと比較した。乾燥剤層

を閉鎖容器の内表面上に形成し、15J/cm<sup>2</sup>のUVエネルギーにさらすことによって硬化した。粉末を、例1と同じ方法により、閉鎖容器中に置いた。封止材料および方法は、例2と同じであった。85℃/85%RHで460時間後の結果は次のようであった：

【0036】

【表4】

乾燥剤タイプ	カソード幅収縮 (μm)
CaOを有するUVアクリレート (UV1)	19
酸化カルシウム	27

【0037】結果は、高水分透過性のUV硬化性アクリレート中に分散された酸化カルシウムが、酸化カルシウム粉末単独より性能が優れていることを示す。例2におけるように、この相乗効果はまた、予想されなかった。UV硬化性アクリレートアセテートの高い水蒸気透過率は、酸化カルシウム粉末およびUV硬化性アクリレート中の酸化カルシウムの分散物について等価の性能をもたらすと予想された。

#### 例 5

酸化カルシウム、酸化バリウム、硫酸カルシウムおよび

臭化カルシウムの粉末を、フェノキシ樹脂中に分散した同じ乾燥剤と比較した。11体積%の乾燥剤を、フェノキシ樹脂の21質量%溶液中に分散させ、例3におけるように、閉鎖容器の内表面上に形成した。粉末を、例1と同じ方法により、閉鎖容器中に置いた。封止材料および方法は、例2と同じであった。85℃/85%RHで146時間後の結果は次のようであった：

【0038】

【表5】

乾燥剤タイプ	カソード幅収縮 (μm)
酸化バリウム	0
酸化カルシウム	26
臭化カルシウム	100
硫酸カルシウム	562
酸化バリウムを有するフェノキシ	11
酸化カルシウムを有するフェノキシ	50
臭化カルシウムを有するフェノキシ	133
硫酸カルシウムを有するフェノキシ	872

【0039】結果は、それらの非常に低い平衡最小湿度性能によって予測されるように、酸化カルシウムおよび酸化バリウムが最良に機能する乾燥剤であることを示す。この結果はまた、樹脂の低い水蒸気透過率が、純粉末に比べて、すべての乾燥剤の有効性を低下させ得ることを示す。しかしながら、結果はまた、フェノキシ中の酸化バリウムがなお、純酸化カルシウム粉末および酸化カルシウムを有するフェノキシの両方より性能が優れていることを示す。この結果は、最小の樹脂水蒸気透過率が乾燥剤の選択に依存することを証明する。これはまた、高感湿性の電子装置に十分な保護を与えるために、水蒸気透過率、乾燥剤および水吸収率必要条件のマッチングの重要性を実証し、かつ単に平衡最小湿度性能および水蒸気透過率に基づいては、乾燥剤および樹脂ブレンドの性能を予想できないことを実証する。

#### 例 6

ポリエチルメタクリレート (PEMA)、ポリジアリルフタレート (PDAP)、ポリスルホン (PSF)、フェノキシおよび2種のUV硬化性アクリレート (UV1およびUV2) 中に分散させた酸化カルシウムのブレンドを比較した。混合物を乾燥または硬化させた後、37体積%の乾燥剤を、63体積%の各樹脂中に分散させた。ポリエチルメタクリレート、ポリジアリルフタレート、ポリスルホンおよびフェノキシ混合物については、例3におけるように、乾燥剤層を閉鎖容器の内表面上に形成した。UV硬化性アクリレートについては、例4におけるように、乾燥剤層を閉鎖容器の内表面上に形成した。封止材料および方法は、例2と同じであった。85℃/85%RHで146時間後の結果は次のようであった：

【0040】

【表6】

乾燥剤タイプ	樹脂水蒸気透過率 (グラム-ミル/100インチ <sup>2</sup> /日)	カソード幅収縮 ( $\mu\text{m}$ )
酸化カルシウムを有する UV1	136	26
酸化カルシウムを有する PEMA	28	23
酸化カルシウムを有する UV2	15	20
酸化カルシウムを有する PDAP	測定せず	43
酸化カルシウムを有する フェノキシ	3.5	50
酸化カルシウムを有する PSF	測定せず	62

【0041】結果は、15～136グラム-ミル/100インチ<sup>2</sup>/日の水蒸気透過率を有する樹脂中の酸化カルシウムに比べて、酸化カルシウムの有効性の低下を防ぐためには、3.5グラム-ミル/100インチ<sup>2</sup>/日より大きい樹脂水蒸気透過率が必要とされることを示す。これはまた、高感湿性の電子装置に十分な保護を与えるために、水蒸気透過率、乾燥剤および水吸収率必要条件のマッチングの重要性を実証する。

#### 例7

酸化カルシウム粉末を、ポリアミド中に分散された45質量%酸化カルシウムと比較した。乾燥剤および樹脂混合物を熔融し、熔融物を分配し、かつ室温に冷却することによって、乾燥剤層を閉鎖容器の内表面上に形成した。例1と同じ方法によって、粉末を閉鎖容器中に置いた。封止材料および方法は、例2と同じであった。85°C/85%RHで146時間後の結果は次のようであった：

【0042】

【表7】

乾燥剤タイプ	カソード幅収縮 ( $\mu\text{m}$ )
酸化カルシウム	24
酸化カルシウムを有するポリアミド	23

【0043】結果は、熔融加工が可能なポリアミド中に分散された酸化カルシウムは酸化カルシウム粉末単独と同様に機能することを示す。本発明は特に、高感湿性である超小型電子装置と共に使用するのに適当である。本発明は、早期の装置故障または早期の装置性能の劣化を防止する。ある種の超小型電子装置については、湿度レベルは2500ppm以下であるのがよい。他の装置、例えば有機発光装置については、典型的には100ppm以下の湿度を有するのがよい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、乾燥剤層の効力を試験するために有用な、有機発光装置(OLED)試験構造の概略見取図である。

【図2】図2は、図1の切断線2-2に沿って切断した、OLED試験構造の概略断面図であり、駆動電圧源から試験構造を横切る電位をかけると、発光することを示す。

【図3】図3(A)は、逆の位置で図2の試験構造を示

し、試験構造を含む層の全体の厚さを規定する。図3(B)は、内表面の一部に形成された乾燥剤層を有し、示された閉鎖容器高寸法および乾燥剤層厚を有する。試験構造のための閉鎖容器の断面図を示す。

【図4】図4は、シールにより試験構造に対して封止された図3Bの閉鎖容器を有する図3AのOLED試験構造を断面図で示す。

【図5】図5(A)は、接着して結合可能な反対表面を有する支持体の1つの表面上に形成された乾燥剤層からなる乾燥剤層集成体を示す。図5(B)は、閉鎖容器の内表面の一部に接着して結合された、1片の図5Aの乾燥剤層集成体を有する閉鎖容器を示す。

【図6】図6(A)は、固体乾燥剤粒子および放射線硬化性バインダーからなる乾燥剤層を有する閉鎖容器を示す。図6(B)は、放射線硬化性バインダーを硬化するために乾燥剤層に向けられた硬化放射線を概略的に示す。

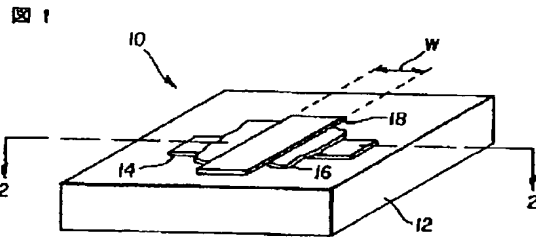
す。

## 【符号の説明】

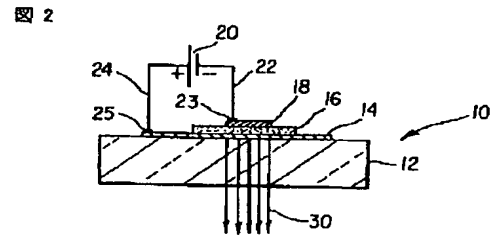
10…試験構造  
 12…光透過性基板  
 14…アノード  
 16…有機発光層  
 18…カソード

40…閉鎖容器  
 44…封止フランジ  
 50…乾燥剤  
 52…バインダー  
 60…ビード  
 72…支持体

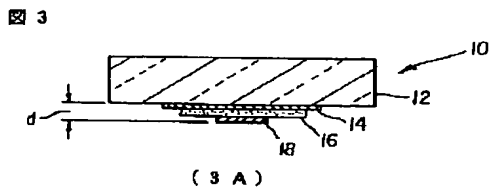
【図1】



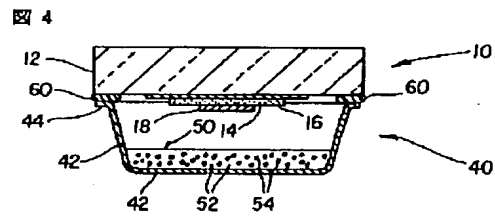
【図2】



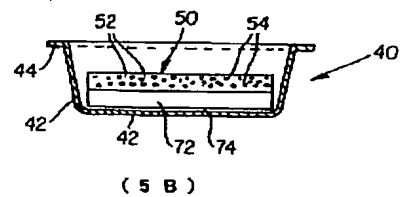
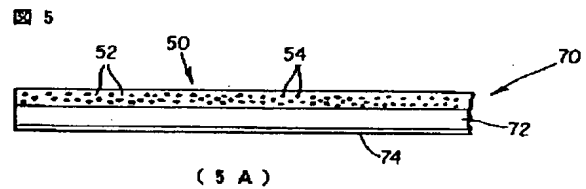
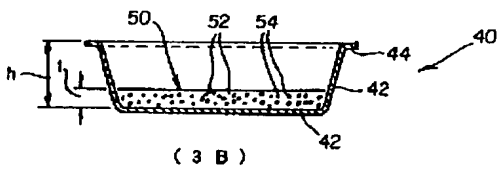
【図3】



【図4】

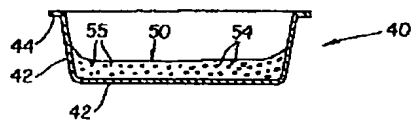


【図5】

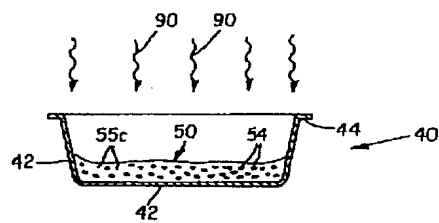


【図6】

図6



(6A)



(6B)

フロントページの続き

(72)発明者 ピーター ジー. ベッシー  
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 14432,  
 クリフトン スプリングス, ノース パー  
 ク ストリート 1

Fターム(参考) 3E067 AA11 AB41 BA01A CA05  
 EE25 FA01 FC01 GA30  
 4D052 AA08 CA04 GB12 GB13